Ueber Cyclisierungsprodukte aus γ,γ-Diphenylitaconsäure, γ-Phenyl-γ-benzyliden-brenzweinsäure und γ-Phenyl-γ-benzylbrenzweinsäure

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Edward Bowes Knott
aus Stockport
(Cheshire, England)

1937

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Korreferent: Professor Dr. G. Hahn.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1937

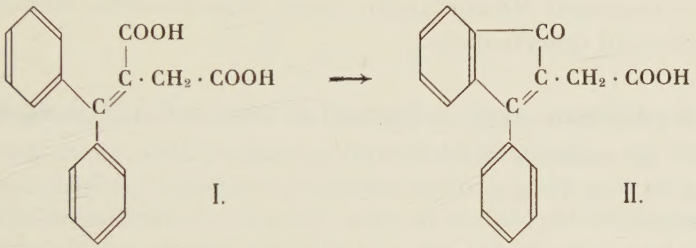
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Cyclisierungsprodukte aus γ,γ-Diphenyl-itaconsäure

Theoretischer Teil.

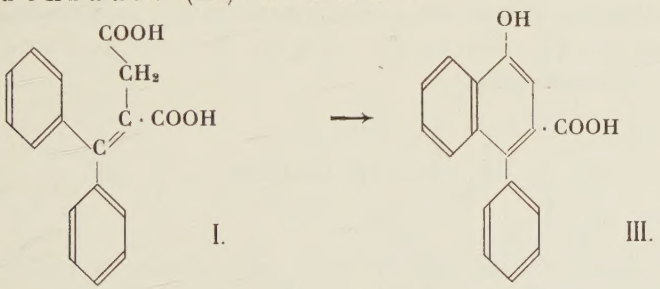
Bei der γ,γ-Diphenylitaconsäure (I) ist es möglich, zwei Monocyclisierungsprodukte zu bilden, und zwar durch Schließung eines neuen Sechsrings oder eines Fünfrings.

Die Bildung des Fünfrings geschieht nach Stobbe[1]) durch Auflösen der Säure in konzentrierter Schwefelsäure. Dabei entsteht die 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure (II).



I. II.

Neuerdings ist es S. Kettner[2]) gelungen, durch Kochen der Diphenylitaconsäure mit Acetanhydrid und Na-acetat den Sechsring zu 1-Phenyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäure (III) zu schließen.

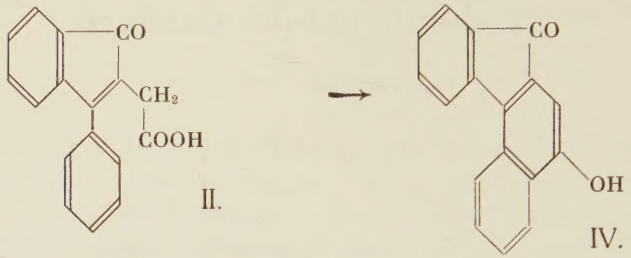


I. III.

---

[1]) B. 35, 1727.
[2]) Sylvester Kettner, Diss. Frankfurt a. M., 1937. Borsche A. 526,1; 1936

Nach S. Kettner[3]) kann man die Phenylindonessigsäure durch Kochen mit Acetanhydrid und Na-acetat zum 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluoren (IV) cyclisieren.



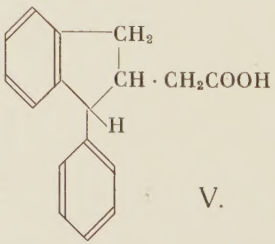
II. IV.

Keines dieser drei Cyclisierungsprodukte wurde bisher eingehend bearbeitet. Auf Vorschlag von Herrn Professor Dr. W. Borsche unternahm ich es im ersten Teil meiner Arbeit, die vorliegenden Verbindungen nach verschiedenen Richtungen hin näher zu untersuchen.

A. Reduktion der 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure.

Es ist schon S. Kettner[4]) gelungen, diese Säure auf drei verschiedenen Wegen zu reduzieren, wobei drei verschiedene Reaktionsprodukte erhalten wurden. Um den Verlauf dieser Reduktionen aufzuklären, habe ich sie alle wiederholt und versucht, die Konstitution der erhaltenen Säuren festzustellen.

Die Reduktion nach Clemmensen in Eisessig verläuft glatt. Außer der erwarteten Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe wurde die 1,2-Aethylenbindung aufgehoben und 1-Phenyl-1,2-dihydro-inden-2-essigsäure (V) in guter Ausbeute gebildet.

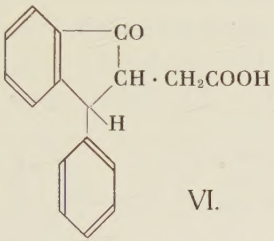


V.

[3]) loc. cit.
[4]) S. Kettner, loc. cit.

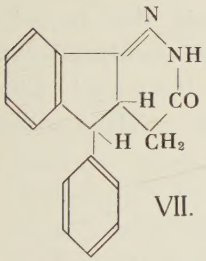
Der Versuch, in ihr den Sechsring zu schließen, gelang weder durch Kochen mit Acetanhydrid und Na-acetat, noch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid. Das Ausbleiben dieses Ringschlusses ist zweifellos durch das Aufheben des aktivierenden Einflusses der Carbonylgruppe bedingt.

Bei der katalytischen Hydrierung von II mit Palladium-Tierkohle in alkalischer Lösung lagert sich ein Mol Wasserstoff an die 1,2-Aethylenbindung an, und es bildet sich glatt die 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxo-inden-2-essigsäure (VI).

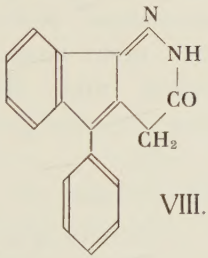


VI.

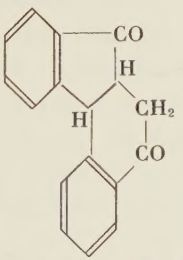
Daß die Reduktion an der Aethylenbindung und nicht an der Carbonylgruppe stattfindet, ist durch die Bildung eines gut kristallisierten 2,4-Dinitrophenylhydrazons erwiesen. Durch Kochen mit Hydrazinhydrat wurde über das Hydrazon durch Wasseraustritt das entsprechende Dihydropyridazonderivat (VII) gebildet. Es entspricht dem Dihydropyridazonderivat (VIII), das ich aus der Phenylindonessigsäure gewonnen hatte.



VII.



VIII.



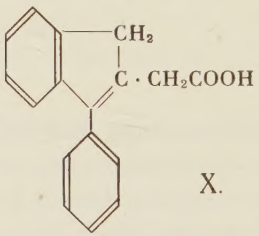
IX.

Ferner konnte ich das Säurechlorid von VI nach Friedel-Crafts cyclisieren, wobei ich (allerdings in schlechter Ausbeute) das 3,4-Benzo-2,9-dioxo-1,2,10,11-tetrahydrofluoren (IX) erhielt, welches mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als

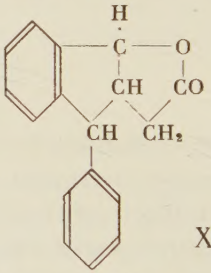
Diketon glatt das entsprechende Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon bildete.

Entgegen der leichten Bildung von 3,4-Benzooxyfluorenon durch Kochen der Phenylindonessigsäure mit Acetanhydrid und Na-acetat wurde die hydrierte Säure bei der gleichen Behandlung in ein braunes Harz umgewandelt.

Schließlich läßt sich die Phenylindonessigsäure auch in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam in guter Ausbeute reduzieren. Es war zu erwarten, daß dabei die 1,2-Aethylenbindung aufgehoben würde. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{14}O_2$, die entweder der 1-Phenyl-inden-2-essigsäure (X) oder dem 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxy-inden-2-essigsäurelacton (XI) entsprechen würde.

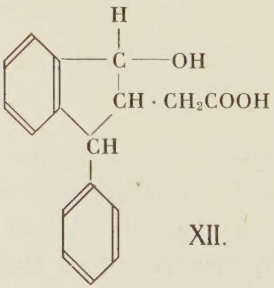


X.



XI.

Die Bildung von XI ist das Wahrscheinlichere. Diese Annahme wird gestützt durch die Unlöslichkeit der Verbindung in Sodalösung und ihre Indifferenz gegen Diazomethan. Endlich gelang es mir, durch halbstündiges Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge und vorsichtiges Neutralisieren den Lactonring aufzuspalten und die 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxy-inden-2-essigsäure (XII) selbst festzuhalten.

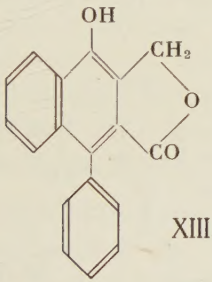


XII.

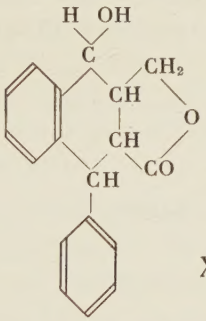
Sie ist aber, besonders in Lösung, sehr hitzeempfindlich und bildet leicht das Lacton zurück. Beim Versuch, die Säure im Vakuum zu destillieren, ging sie in das Lacton über. Ebenso mißlang die Darstellung des Methylesters durch Umsetzung mit Diazomethan und die Cyclisierung zum entsprechenden Benzofluorenderivat. Auch in diesen beiden Fällen wurde nur das Lacton als Reaktionsprodukt isoliert.

B. Reaktionen der 1-Phenyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäure.

Beim Versuch, das „einfachste Pikropodophyllin" darzustellen, ist es S. Kettner[5]) gelungen, die Phenylnaphtholcarbonsäure mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure in siedendem Eisessig zu kondensieren. Dabei entsteht das Lacton der 1-Phenyl-3-oxymethyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäure (XIII).



XIII.



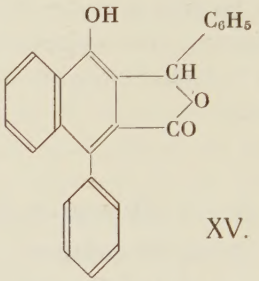
XIV.

Ich habe diese Verbindung durch ihre Methoxy- und Acetoxyderivate charakterisiert. Versuche, XIII durch Natrium und Aethylalkohol bezw. Amylalkohol zu dem Tetralinderivat XIV, dem „einfachsten Pikropodophyllin", zu reduzieren, führten aber zu keinem kristallisierten Produkt.

Es gelang, Benzaldehyd an Phenylnaphtholcarbonsäure durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf die Eis-

[5]) S. Kettner, loc. cit.

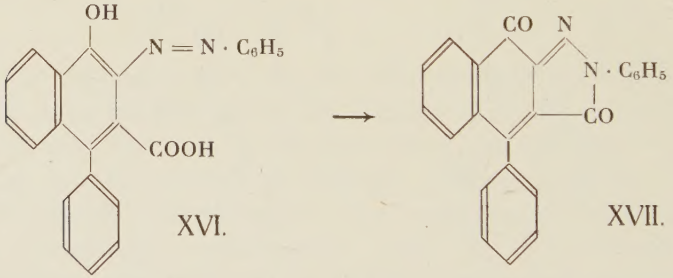
essiglösung der Komponenten zum 1-Phenyl-3-oxy-benzyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäure-lacton (XV) anzulagern.



XV.

Die Einwirkung von Acetaldehyd führte unter den gleichen Bedingungen zu einem uneinheitlichen Produkt.

Als Naphtolderivat läßt sich die Phenylnaphtolcarbonsäure leicht mit Diazobenzol kuppeln und zwar in der freien 3-Stellung (XVI). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-acetat entsteht unter Wasseraustritt aus dem Farbstoff das 1-Phenyl-pyrazolonderivat (XVII).



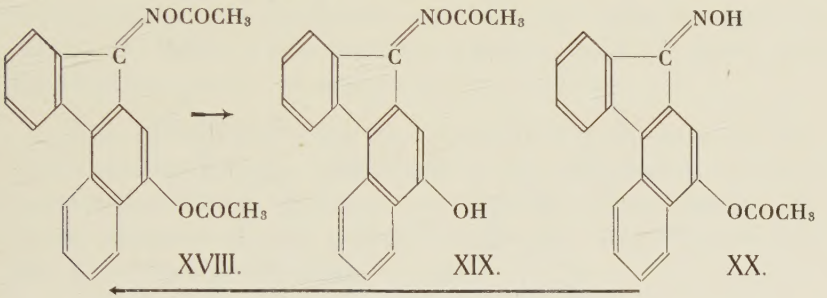
XVI. XVII.

C. Reaktionen des 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxofluorens (IV).

Außer der Acetylverbindung und dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon waren keine Derivate dieser Substanz bekannt. Um sie besser zu charakterisieren, habe ich eine Reihe von Derivaten aus ihr dargestellt.

Das Oxim konnte ich nicht in kristallisierter Form erhalten, wohl aber dessen drei Acetylderivate. Das 3,4-Benzo-

2-acetoxy-fluorenon-9-acetoxim (XVIII) wurde durch Erwärmen des Oxims mit Acetanhydrid gewonnen und gab durch Verseifung mit Alkali zunächst das 3,4-Benzo-2-oxy-fluorenon-acetoxim (XIX) und schließlich das nicht kristallisierte Oxim. Oximierung des 3,4-Benzo-2-acetoxy-fluorenons ergab das 3,4-Benzo-2-acetoxy-fluorenon-oxim (XX), das durch Erwärmen mit Acetanhydrid in das Diacetylderivat (XVIII) überging.



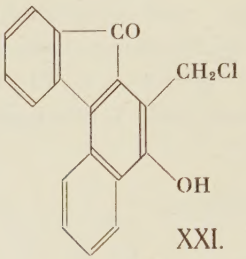
Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure wurde das Oxybenzofluorenon nitriert. Das Nitroprodukt konnte als Acetylverbindung kristallin isoliert werden. Bromierung in Eisessig-Lösung mit 1 Mol bezw. 2 Mol Brom führte zu gut kristallisierten Mono- bezw. Dibromderivaten.

Oxybenzofluorenon kuppelt glatt mit Diazobenzol und Diazobenzolsulfonsäure zu den entsprechenden Farbstoffen. Beide lassen sich durch Erwärmen mit Natriumhyposulfit entfärben. Die als Spaltprodukte zu erwartenden Amine konnten aber nicht in kristalliner Form isoliert werden.

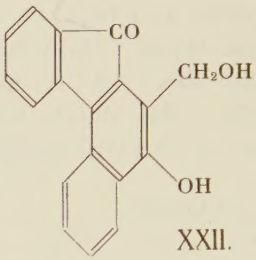
Ebenso wie Phenylnaphtholcarbonsäure läßt sich Oxybenzofluorenon mit Formaldehyd in Eisessig durch trocknen Chlorwasserstoff kondensieren.

Die beiden Zwischenprodukte 3,4-Benzo-2-oxy-1-chlormethyl-fluorenon (XXI) und 3,4-Benzo-2-oxy-1-oxymethyl-fluorenon (XXII) kondensieren sich unter Wasser- oder Chlorwasserstoffaustritt und bilden den Di-

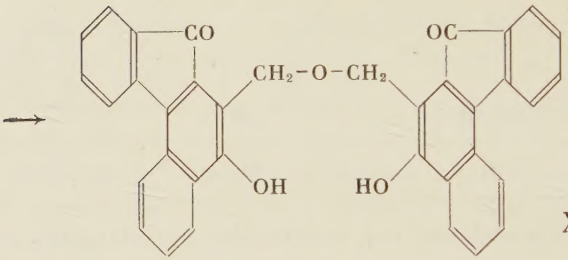
(3,4 - benzo - 2 - oxy - 9 - oxo - fluorenyl) - methyl-äther (XXIII).



XXI.



XXII.



XXIII.

Es wurde versucht, 3 - 4 - Benzo - 2 - oxy - 9 - oxo-fluoren auf verschiedene Weise zu reduzieren.

Es war S. Kettner[6]) schon gelungen, durch Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom daraus den Kohlenwasserstoff 3,4-Benzofluoren (XXIV) darzustellen, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute.

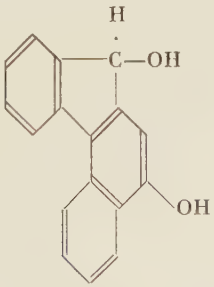
XXIV.

[6]) S. Kettner, loc. cit.

Die so erhaltene Verbindung besitzt dieselben Eigenschaften wie das 3,4-Benzofluoren, das Cook[7]) auf einem anderen Wege dargestellt hatte. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes ist dadurch bestätigt.

Die Reduktion von Oxybenzofluorenon nach Clemmensen lieferte ein gelbes, nicht umkristallisierbares Pulver; 24stündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 200° gab ein braunes Harz, aus dem nichts Kristallines zu isolieren war. Natriumamalgam bewirkte teilweise Zersetzung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung des Reaktionsproduktes fiel ein roter, nicht umkristallisierbarer, amorpher Niederschlag aus.

Nur durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle in alkalischer Lösung konnte ich Oxybenzofluorenon zu einem kristallisierten Stoff reduzieren. Erwartungsgemäß bildete sich durch Anlagerung von 1 Mol Wasserstoff 3,4-Benzo-2,9-dioxy-fluoren (XXV).

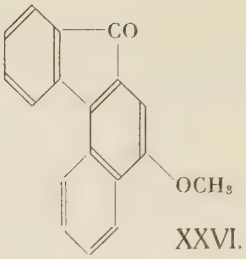


XXV.

Die erfolgreichsten Reduktionsversuche gingen vom Methyläther des Oxybenzofluorenons, dem 3,4-Benzo-2-methoxy-9-oxo-fluoren (XXVI) aus. Die Methylierung kann sowohl mit Diazomethan als auch mit Dimethylsulfat erreicht werden.

---

7) Cook, Journ. chem. Soc. London, 1935, 1319.

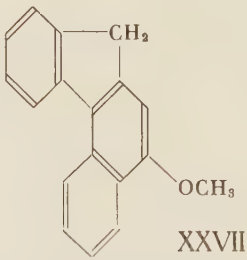


XXVI.

Der Methyläther wurde durch das gut kristallisierte Oxim und das 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Durch rauchende Salpetersäure wurde er nitriert.

Die Reduktionsversuche mit dem Methyläther verliefen wesentlich erfolgreicher als die mit dem Oxybenzofluorenon selbst, obwohl er gegen Natrium und Alkohol beständig war und durch Clemmensen-Reduktion in ein Harz verwandelt wurde.

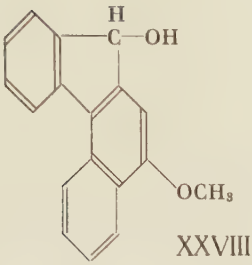
Durch zwei Methoden gelang es mir, die Carbonylgruppe vollständig zu reduzieren. Durch 24stündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 200° wurde der Äther glatt in ca. 80%iger Ausbeute zum 3,4-Benzo-2-methoxy-fluoren (XXVII) reduziert.



XXVII

Katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle in Acetonlösung führte zu zwei Reduktionsprodukten.

Nach Aufnahme von einem Mol Wasserstoff (bis zur Entfärbung) konnte der Alkohol 3,4-Benzo-2-methoxy-9-oxy-fluoren (XXVIII) fast quantitativ erfaßt werden.

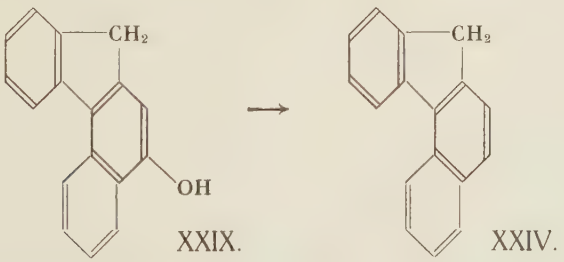


XXVIII

Er wurde durch sein Acetyl- und Benzoylderivat charakterisiert.

Bei weiterer Hydrierung wurde überraschenderweise unter Bildung von 3,4-Benzo-2-methoxy-fluoren (XXVII) ein zweites Mol Wasserstoff verbraucht (Ausbeute ca. 80%). Es war mit dem Produkt identisch, das ich beim Erhitzen des Äthers mit Hydrazin erhalten hatte.

Das Gelingen dieser beiden Reduktionen zeigte den Weg, auf dem zum 3,4-Benzofluoren zu kommen war. Das Methyl-freie Phenol 3,4-Benzo-2-oxy-fluoren (XXIX) wurde in quantitativer Ausbeute aus der Methoxyverbindung durch Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig erhalten. Es gab ein Benzoylderivat und kuppelte leicht mit Diazobenzol zu einem purpurnen Farbstoff.



XXIX. XXIV.

Die Umwandlung des Oxybenzofluorens in 3,4-Benzo-fluoren gelang glatt durch Zinkstaubdestillation. Die Ausbeute dabei betrug 54% der Theorie.

Dieses Verfahren ist denen von Cook und Kettner überlegen, da die Ausbeuten in der gesamten Reaktionsfolge besser sind.

Experimenteller Teil.

A. Reduktion der 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure. (II).

1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure.

Diese Säure wurde nach der Vorschrift von Stobbe[1]) und Vieweg hergestellt.

Reduktion von 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure (II).

(a) Nach Clemmensen[2]).

1-Phenyl-1,2-dihydro-inden-2-essigsäure (V).

1,3 g Phenylindonessigsäure in 30 ccm Eisessig gelöst wurden mit 7 g amalgamiertem Zink und 40 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht. Die Salzsäure wurde in zwei Portionen zugegeben, die zweite nach einer Stunde. Es wurde bis zur vollständigen Lösung des Zinks gekocht.

Die gelbe Lösung wurde allmählich farblos und beim Erkalten fielen farblose Kristalle aus. Aus der Mutterlauge wurde durch Verdünnen mit Wasser noch weitere Substanz erhalten.

Aus Methylenchlorid farblose Blättchen vom Schmp. 158,5°. Ausbeute 0,8 g.

4,720 mg Subst.: 14,015 mg CO_2, 2,690 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80,87, H 6,35.

Gef. C 81,00, H 6,33.

(b) Katalytische Hydrierung durch Palladium-Tierkohle.

1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxo-inden-2-essigsäure (VI)[2]).

2,6 g ($^1/_{100}$ Mol) Phenylindonessigsäure wurden in 10 ccm 0,1 n Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 30 ccm verdünnt.

[1]) Stobbe, B. 35; 1727 (1902).

[2]) S. Kettner, Diss. Frankfurt a. M., 1937.

Die gelbe Lösung wurde dann in der üblichen Weise mit Palladium-Tierkohle-Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur hydriert. Die gelbe Lösung wurde unter Schäumen allmählich rötlich und dann fast farblos.

Wasserstoffaufnahme: 230 ccm.
Theor. Aufnahme ($^1/_{100}$ Mol): 224 ccm.

Die Lösung wurde abfiltriert und angesäuert. Das ausgefallene rötliche Oel wurde in Methylenchlorid aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Einengen fielen gelbe Kristallaggregate aus. Wiederholt aus Methylenchlorid umkristallisiert.

Farblose Aggregate vom Schmp. 133°. Ausbeute 2,2 g.

4,135 mg Subst.: 11,615 mg CO_2, 1,910 mg H_2O.
$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76,69, H 5,26.
Gef. C 76,55, H 5,13.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Es fiel als roter, flockiger Niederschlag aus alkoholischer Lösung. Aus Methanol umkristallisiert.

Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 164°—165°.

17,2 mg Subst.: 1,85 ccm N (20°, 754 mm).
$C_{23}H_{18}O_6N_4$. Ber. N 12,56.
Gef. N 12,42.

(c) Durch Natriumamalgam.

1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxy-inden-2-essigsäure-lacton (XI)[4]).

2,6 g ($^1/_{100}$ Mol) Phenylindonessigsäure wurden in einem Ueberschuß von 2 n-Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wurden 75 g 4%iges Natriumamalgam im Laufe eines Tages eingetragen.

Die gelbe Lösung wurde allmählich farblos. Sie wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert und angesäuert. Die ausgefallene farblose Masse wurde aus verdünntem Eisessig umkristallisiert.

---

[4]) S. Kettner, Diss.

Farblose Nadeln vom Schmp. 143°. Ausbeute 2,3 g.

4,457 mg Subst.: 13,290 mg CO_2, 2,180 mg H_2O.
$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81,60, H 5,60.
Gef. C 81,38, H 5,51.

Das Lacton destillierte im Vakuum unzersetzt über.

1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxy-inden-2-essigsäure (XII).

0,5 g Lacton wurden in 10 ccm Methanol gelöst und zusammen mit 1 ccm 2-n Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die Lösung wurde abgekühlt und mit 1 ccm 2-n Schwefelsäure angesäuert, wobei ein flockiger, farbloser Niederschlag ausfiel.

Aus Aceton farblose Blättchen vom Schmp. 178°. Ausbeute quantitativ. Längeres Kochen in Aceton wandelte die Säure wieder in das Lacton um.

4,300 mg Subst.: 11,970 mg CO_2, 2,230 mg H_2O.
$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76,12, H 5,97.
Gef. C 75,97, H 5,76.

Veresterungsversuch.

0,8 g Phenylhydrindolessigsäure wurden in 20 ccm Aceton gelöst, in die ätherische Lösung einen Überschuß von Diazomethan eingegossen und 10 Stunden stehen gelassen. Beim Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Oel zurück. Es wurde mit etwas Aether übergossen, wobei sofort Kristallisation einsetzte.

Die Substanz hatte den Schmp. 141° und wurde als Lacton identifiziert.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf
(a) die 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure.
Dihydropyridazonderivat (VIII).

0,66 g Phenylindonessigsäure wurden in 5 ccm Methanol gelöst und zusammen mit 0,12 g Hydrazinhydrat 10 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Die gelbe Lösung färbte sich rot und schied schon beim Kochen reichlich kristalline Substanz aus.

Wiederholt aus Methanol umkristallisiert.

Schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 251°. Ausbeute 0,7 g.

2,926 mg Subst.: 0,283 ccm N (26°, 752 mm).
$C_{17}H_{12}ON_2$. Ber. N 10,77.
Gef. N 10,91.

(b) die 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxo-inden-2-essigsäure.

Dihydropyridazonderivat (VII).

0,15 g Phenylhydrindonessigsäure wurden in 3 ccm Methanol gelöst und zusammen mit 0,05 g Hydrazinhydrat eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Beim Abkühlen fielen farblose Nadeln aus.

Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 183,5°. Ausbeute quantitativ.

16,8 mg Subst.: 0,65 ccm N (20°, 757 mm).
$C_{17}H_{14}ON_2$. Ber. N 10,69.
Gef. N 10,80.

Cyclisierungsversuche mit den Reduktionsprodukten der 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure.

(a) 1-Phenyl-1,2-dihydro-inden-2-essigsäure (V).

(1) Durch Acetanhydrid und Natriumacetat.

0,5 g Phenylhydrindenessigsäure, 0,7 g wasserfreies Natriumacetat und 7 ccm Acetanhydrid wurden 3 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die farblose Lösung färbte sich braun. Das überschüssige Acetanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit Wasser erwärmt. Er wurde fest.

Aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 159°, also unverändertes Ausgangsmaterial.

(2) Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid.

1,3 g Phenylhydrindenessigsäure wurden mit 5 ccm Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids blieb ein braunes Oel zurück. Es wurde in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und 2 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in der Kälte eingetragen. Die Mischung wurde dann 6 Stunden auf 60° gehalten. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt. Ein braunes Harz blieb zurück. Es wurde mit Aether extrahiert. Beim Einengen der ätherischen Lösung fielen gelbe Kristalle aus. Aus Methanol Schmp. 157° (Ausgangsmaterial).

(b) 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxo-inden-2-essigsäure (VI).

(1) Durch Acetanhydrid und Natriumacetat.

0,52 g ($^1/_{500}$ Mol) Phenylhydrindonessigsäure wurden mit 0,4 g Natriumacetat und 10 ccm Acetanhydrid 3 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die Lösung färbte sich allmählich rot, dann braun. Das Acetanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser erwärmt. Es blieb ein braunes Oel zurück, welches nicht zur Kristallisation zu bringen war.

(2) Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid: 3,4-Benzo-2,9-dioxo-1, 2, 10, 11-tetrahydro-fluoren (IX).

1,4 g Phenylhydrindonessigsäure wurden mit 6 ccm Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Beim Abdampfen des Thionylchlorids blieb ein braunes Oel zurück. Es wurde in 20 ccm Nitrobenzol gelöst, unter Abschluß von Feuchtigkeit mit 2 g Aluminiumchlorid in der Kälte versetzt und dann 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60° gehalten.

Die dunkelbraune Lösung wurde auf Eis gegossen und mit Salzsäure versetzt. Das Nitrobenzol wurde durch Wasserdampf

entfernt. Das zurückbleibende braune Oel kristallisierte beim Anreiben mit Aether.

Aus Methanol bräunliche Prismen vom Schmp. 222°—225°. Ausbeute 0,3 g.

1,109 mg Subst.: 3,140 mg CO_2, 0,570 mg H_2O.
$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77,14, H 5,71.
Gef. C 77,22, H 5,71.

Berechnet auf 1 Mol Kristallmethanol ($C_{17}H_{12}O_2 \cdot CH_3OH$).

Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Feine gelbe Nädelchen, stark elektrisch.

Aus Chloroform-Methanol. Schmp. 328° unter Zersetzung.

8,0 mg Subst.: 1,31 ccm N (18°, 746 mm).
4,800 mg Subst.: 12,124 mg CO_2, 1,481 mg H_2O.
$C_{29}H_{20}O_8N_8$ Ber.: C 57,24, H 3.29, N 18.42.
Gef. C 57,40, H 3,43, N 18,43.

(c) 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-oxy-inden-2-essigsäure (XII).

Die Phenylhydrindolessigsäure ist sehr unbeständig und geht beim Versuch, das Säurechlorid darzustellen, in das Lacton über.

B. Reaktionen der 1-Phenyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäure. (III).

1-Phenyl-4oxy-naphthalin-2-carbonsäure[5]).

Die Darstellung dieser Säure aus γ,γ-Diphenylitaconsäure geschieht nach der Vorschrift von S. Kettner.

Kuppelung der Phenylnaphtholcarbonsäure mit Diazobenzol (XVI).

1,3 g ($^1/_{200}$ Mol) Phenylnaphtholcarbonsäure wurden in einer Lösung aus 0,4 g Aetznatron und 50 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt.

In eine Lösung von 0,5 g Anilin, 1 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser wurde eine eiskalte Lösung von 0,4 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser eingegossen.

---

[5]) S. Kettner, loc. cit.

Die diazotierte Anilinlösung wurde dann zu der Phenylnaphtholcarbonsäurelösung gegeben. Diese wurde sofort tiefrot gefärbt. Nach 3stündigem Stehen bei 0° wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der kirschrote Niederschlag abfiltriert.

Aus Eisessig umkristallisiert, mit Eisessig und Wasser gewaschen. Rote Nadeln vom Schmp. 233°. Ausbeute quantitativ.

3,126 mg Subst.: 0,213 ccm N (25,5°, 755 mm).
$C_{23}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 7,61.
Gef. N 7,52.

Reduktion dieses Farbstoffs mit Natriumhyposulfit.

0,2 g Farbstoff (XVI) wurden in 15 ccm Methanol gelöst und mit 2 g Natriumhyposulfit erwärmt. Die purpurne Lösung wurde allmählich orange. Sie wurde filtriert und angesäuert, wobei eine gelbe amorphe Masse ausfiel.

Es gelang mir nicht, das Produkt umzukristallisieren.

Cyclisierung von (XVI) zum Pyrazolonderivat (XVII).

0,4 g Farbstoff wurden mit einem Ueberschuß von Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat 2 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wurde braun. Das restliche Acetanhydrid wurde durch Erwärmen mit Wasser zersetzt, und die dunkelrote Masse aus Eisessig umkristallisiert.

Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 268°. Ausbeute 0,3 g.

3,298 mg Subst.: 0,233 ccm N (25,5°, 755 mm).
5,120 mg Subst.: 14,834 mg CO_2, 1,945 mg H_2O.
$C_{23}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 78,86, H 4,00, N 8,02.
Gef. C 79,02, H 4,22, N 8,10.

1-Phenyl-3-oxymethyl-4-methoxy-naphthalin-2-carbonsäurelacton.

1 g ($^3/_{1000}$ Mol) Lacton wurde in 300 ccm Aether gelöst und in die ätherische Lösung von $^5/_{1000}$ Mol Diazomethan eingegossen. Nach 15stündigem Stehen fielen schöne farblose Kristalle aus.

Die Mutterlauge wurde eingeengt, wobei weitere Kristalle erhalten wurden.

Aus Aceton farblose Blättchen vom Schmp. 193°. Ausbeute quantitativ.

5,205 mg Subst.: 15,005 mg CO_2, 2,260 mg H_2O.
$C_{19}H_{14}O_3$. Ber. C 78,62, H 4,83.
Gef. C 78,62, H 4,82.

1-Phenyl-3-oxymethyl-4-acetoxy-naphthalin-2-carbonsäurelacton.

0,3 g des Lactons wurden mit 1 g Natriumacetat und 15 ccm Acetanhydrid 3 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Dann wurde mit Wasser erwärmt, bis das überschüssige Acetanhydrid zersetzt war. Ein farbloser, kristalliner Niederschlag fiel aus. Er wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Weiße Nadeln vom Schmp. 192°. Ausbeute quantitativ.

5,127 mg Subst.: 14,070 mg CO_2, 2,070 mg H_2O.
$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75,47, H 4,40.
Gef. C 74,85, H 4,49.

Reduktionsversuche mit 1-Phenyl-3-oxymethyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäurelacton (XIII).

(a) Durch Natrium und Aethylalkohol.

1,4 g ($^1/_{200}$ Mol) Lacton wurden in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden gebracht. 2,5 g Natrium wurden stückweise in die siedende Lösung eingetragen. Die farblose Lösung färbte sich sofort gelb und trübte sich gegen Ende der Reaktion.

Sie wurde mit Wasser verdünnt und angesäuert. Das anfangs ölig ausgeschiedene Produkt erstarrte zu einem festen Harz, aus dem keine kristalline Substanz isoliert werden konnte.

Veresterung des Harzes.

Das Harz wurde mit Methanol und Salzsäure 6 Stunden gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt und das rote Oel in Aether aufgenommen. Der Aetherrückstand ließ sich im Vakuum unzersetzt destillieren, wurde aber nicht fest.

(b) Mit Natrium und Amylalkohol.

1,4 g ($^1/_{200}$ Mol) Lacton wurden in 150 ccm Amylalkohol gelöst und 5 g Natrium stückweise in die siedende Lösung eingetragen. Die Lösung wurde gelb. Der Amylalkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen.

Das zurückbleibende rote Oel wurde in Wasser gelöst und zusammen mit der Mutterlauge angesäuert.

Ein brauner Niederschlag fiel aus, ließ sich aber nicht umkristallisieren.

1-Phenyl-3-oxybenzyl-4-oxy-naphthalin-2-carbonsäurelacton (XV).

1,3 g ($^1/_{200}$ Mol) Phenylnaphtholcarbonsäure wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und 0,5 g Benzaldehyd zugesetzt. Nach 12-stündigem Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff und weiterem 10-stündigem Stehen fielen gelbliche Kristalle aus.

Aus Eisessig-Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 238°. Ausbeute 0,8 g.

4,938 mg Subst.: 14,775 mg CO_2, 2,020 mg H_2O.
$C_{24}H_{16}O_3$. Ber. C 81,82, H 4,55.
Gef. C 81,58, H 4,55.

C. Reaktionen des 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluorens.

3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluoren (IV)[6].

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von S. Kettner aus der 1-Phenyl-3-oxo-inden-2-essigsäure (II) dargestellt.

Reduktionsversuche bei 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluoren.

(a) Nach Clemmensen.

0,5 g Oxybenzofluorenon wurden in 40 ccm Methanol gelöst und zusammen mit 7 g amalgamiertem Zink und 3,5 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht.

Die dunkelrote Lösung wurde hellbraun und schied einen hellbraunen Niederschlag aus.

---

[6]) S. Kettner, loc. cit.

Die amorphe Masse ließ sich aber nicht umkristallisieren. Eisessig als Lösungsmittel führte zum gleichen Ergebnis.

(b) Mit Hydrazinhydrat.

0,5 g Oxybenzofluorenon, 3 ccm Methanol und 0,5 g Hydrazinhydrat wurden 24 Stunden auf 200° im Bombenrohr erhitzt. Das harzige Reaktionsprodukt ließ sich weder durch Kristallisation noch durch Destillation reinigen.

Auch ein Acetylierungsversuch verlief negativ.

(c) Durch Zinkstaub[7]).

3,4-Benzofluoren (XXIV).

1 g Oxybenzofluorenon wurde mit 10 g Zinkstaub gemischt und auf die übliche Weise unter Durchleiten von Wasserstoff im Verbrennungsrohr destilliert. Das Destillat war ein braunes Oel. Es wurde 1 Stunde mit Methanol extrahiert. Beim Einengen des Extraktes fielen wenige gelbe Kristalle aus.

Aus Methanol gelbliche Blättchen vom Schmp. 123°. Ausbeute 0,1 g.

(d) Durch Natriumamalgam.

12 g Oxybenzofluorenon wurden in einem Ueberschuß von verdünnter Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Im Laufe eines Tages wurden 75 g 4%igen Natriumamalgams ohne Kohlendioxyddurchleiten eingetragen.

Der ausgefallene schwarze Niederschlag wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung zusammen mit der Mutterlauge angesäuert. Rote öldurchtränkte Flocken wurden ausgeschieden, die sich nicht umkristallisieren ließen.

(e) Katalytisch mit Palladium-Tierkohle:

3,4-Benzo-2,9-dioxy-fluoren (XXV).

Das Gemisch von 1,7 g Oxybenzofluorenon und 0,5 g Aetznatron in 10 ccm Wasser wurde bis zur klaren blauen Lösung mit Wasser (50 ccm) verdünnt. Es wurde dann mit Palladium-Tier-

---

[7]) S. Kettner, loc. cit.

kohle in der Schüttelente hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Die blaue Farbe schlug nach rötlich um.

Wasserstoffaufnahme	178	ccm
Theoret. Aufnahme (1 Mol)	160	ccm

Die Lösung wurde abfiltriert, angesäuert und der rötliche Niederschlag mit Methanol extrahiert. 0,05 g einer grünen Substanz blieben ungelöst. Aus dem Methanol fielen beim Einengen braune Nadeln aus.

Aus Methanol schwach bräunliche Nadeln nach Aufkochen mit Tierkohle. Schmp. 234°. Ausbeute 1,3 g.

4,739 mg Subst.: 14,235 mg CO_2, 2,060 mg H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82,26, H 4,84.
Gef. C 81,92, H 4,83.

Derivate des 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluorens.

3,4-Benzo-2-oxy-fluorenonoxim.

0,5 g Oxybenzofluorenon wurden in 25 ccm Methanol suspendiert und zusammen mit 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die rote Lösung wurde orange. Sie wurde mit Wasser verdünnt und der hellbraune, flockige Niederschlag abfiltriert. Er ließ sich nicht kristallisieren. Ausbeute quantitativ.

Acetylierung des Oxims.

3,4-Benzo-2-acetoxy-fluorenonacetoxim (XVIII).

0,5 g Oxim wurden mit einem Ueberschuß (10 ccm) Acetanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüssige Acetanhydrid wurde durch Erwärmen mit Wasser zersetzt. Beim Abkühlen fielen glänzende gelbe Nadeln aus.

Mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 223°. Ausbeute quantitativ. Mischschmelzpunkt mit Acetoxybenzofluorenon zeigte eine Depression.

3,000 mg Subst.: 0,109 ccm N (25,5°, 755 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N$. Ber. N 4,06.
Gef. N 4,17.

Verseifung der Diacetyloximverbindung.

3,4-Benzo-2-oxy-fluorenon-acetoxim (XIX).

0,1 g Diacetyloxim, 0,7 ccm 1-n-Natronlauge und 10 ccm Methanol wurden 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die rote Lösung wurde angesäuert und abfiltriert.

Aus Eisessig gelbe glänzende Platten vom Schmp. 245° unter Zersetzung. Ausbeute 0,05 g.

2,347 mg Subst.: 0,100 ccm N (26°, 762 mm).

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. N 4,62.
Gef. N 4,88.

Verseifung der Monoacetylverbindung.

0,1 g Monoacetylverbindung wurden mit der doppelten berechneten Menge 1 n Natronlauge 2 Stunden gekocht. Beim Ansäuern fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, den ich nicht umkristallisieren konnte. Vermutlich wieder das acetylfreie Oxim, das nicht kristallisiert.

3,4-Benzo-2-acetoxyfluorenonoxim (XX).

Das Acetoxybenzofluorenon wurde durch 2stündiges Erwärmen von Oxybenzofluorenon mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad in Form von orangefarbenen Nadeln erhalten.

0,3 g Acetoxybenzofluorenon wurden in 20 ccm Methanol suspendiert, mit 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 3 ccm Methanol und 2 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die rote Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der gelbe Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert.

Rote Nadeln vom Schmp. 225°. Ausbeute quantitativ. Mischschmelzpunkt mit dem Diacetyloxim zeigte eine Depression.

3,230 mg Subst.: 0,128 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. N 4,62.
Gef. N 4,54.

Acetylierung mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad gab die Diacetylverbindung vom Schmp. 223°, identisch mit der Diacetylverbindung aus dem Oxim.

Kuppelung von Oxybenzofluorenon mit Diazobenzol.

1 g Oxybenzofluorenon wurde in einer Löung von 0,4 g Aetznatron in 50 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt.

Eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser wurde zu einer Lösung von 0,4 g Anilin in 1 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser unter Eiskühlung gegeben.

Die diazotierte Anilin-Lösung wurde unter Umrühren in die Oxybenzofluorenonlösung eingegossen. Diese wurde sofort purpurn und allmählich breiartig. Angesäuert und abfiltriert. Aus Eisessig purpurrote Nadeln vom Schmp. 222°. Ausbeute quantitativ.

3,158 mg Subst.: 0,224 ccm N (22,5°, 757 mm).

$C_{23}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 8,00.
Gef. N 7,95.

Nitrierung des 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxofluorens.

1 g Oxybenzofluorenon wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung 5 ccm rauchende Salpetersäure zugegeben. Unter Entwicklung von Stickoxyden wurde die Lösung braun. Nach 12stündigem Stehen wurde sie in Eiswasser gegossen.

Der braune Niederschlag ließ sich nicht umkristallisieren.

Das Produkt wurde mit der vierfachen Menge Acetanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Versetzen mit Wasser fielen beim Abkühlen rotbraune Nadeln aus.

Aus Eisessig braune Nadeln vom Schmp. 278° unter Zersetzung. Ausbeute 0,2 g.

3,485 mg Subst.: 0,136 ccm N (26,5°, 744 mm).

5,160 mg Subst.: 13,00 mg CO_2, 1,491 mg H_2O.

$C_{19}H_{11}O_5N$. Ber. C 68,47, H 3,30, N 4,20.
Gef. C 68,72, H 3,21, N 4,35.

Reduktion mit Natriumhyposulfit gab einen schwarzen Niederschlag, den ich nicht umkristallisieren konnte.

Bromierung des 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluorens.

(a) Monobromverbindung.

0,5 g Oxybenzofluorenon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und 0,35 g Brom in 5 ccm Eisessig zugetropft. Nach 12stündigem Stehen wurde die rote Lösung eingeengt. Beim Abkühlen fielen dunkelrote, lange Nadeln aus.

Aus Eisessig rote Nadeln vom Schmp. 194°. Ausbeute 0,4 g.

17,236 mg Subst.: 10,140 mg AgBr.
$C_{17}H_9O_2Br$. Ber. Br 24,90.
Gef. Br 25,03.

(b) Dibromverbindung.

0,5 g Oxybenzofluorenon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 0,7 g Brom in 5 ccm Eisessig zugetropft. Beim Abkühlen fielen dunkelrote Kristallaggregate aus.

Aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 226°. Ausbeute an kristalliner Dibromverbindung 0,2 g. Aus der Mutterlauge noch 0,2 g Monobromverbindung.

18,968 mg Subst.: 17,515 mg AgBr.
$C_{17}H_8O_2Br_2$. Ber. Br 39,60.
Gef. Br 39,38.

Kondensation von 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluoren mit Formalin.

Di-(3,4-benzo-2-oxy-9-oxo-fluorenyl-1)-methyläther (XXIII).

0,5 g Oxybenzofluorenon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten 0,10 g Formalin zugegeben. Dann wurde 12 Stunden trockener Chlorwasserstoff durchgeleitet. Nach einigen Stunden fielen kleine, purpurne Kristalle aus, die nach 24 Stunden abfiltriert wurden.

Aus Chloroform purpurne, feine Nadeln, die bei 360° noch nicht geschmolzen waren. Ausbeute 0,35 g.

Aus Pyridin-Methanol purpurbraune Platten.

4,488 mg Subst.: 13,380 mg CO_2, 1,630 mg H_2O.
$C_{36}H_{22}O_3$. Ber. C 80,90, H 4,12.
Gef. C 81,31, H 4,04.

3,4-Benzo-2-methoxy-9-oxo-fluoren (XXVI).
Methylierung des 3,4-Benzo-2-oxy-9-oxo-fluorens.

(a) Mit Diazomethan.

1,2 g ($^1/_{200}$ Mol) Oxybenzofluorenon wurden in 120 ccm Aceton gelöst und in Eis gekühlt. Dazu wurde eine ätherische Lösung von 200 mg Diazomethan gegeben.

Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen. Beim Einengen und Abkühlen fielen hellrote Kristalle aus.

Aus Aceton hellrote Prismen vom Schmp. 154,5°. Ausbeute quantitativ.

2,806 mg Subst.: 2,488 mg AgJ.

$C_{18}H_{12}O_2$. Ber. $-OCH_3$ 11,92.
Gef. $-OCH_3$ 11,70.

(b) Mit Dimethylsulfat.

2,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxybenzofluorenon wurden in 40 ccm 2n-Natronlauge gelöst und solange Wasser zugegeben, bis die Lösung ganz klar war (50 ccm). Unter ständigem Schütteln wurden 4 g Dimethylsulfat in 2 Anteilen zugegeben.

Ein roter Niederschlag fiel aus. Nach einer halben Stunde war die Methylierung beendet. Das restliche Dimethylsulfat wurde durch $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzt.

Der rote Niederschlag wurde von der bläulichen Mutterlauge abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Rote Prismen vom Schmp. 154,5°. Ausbeute 2,6 g Rohprodukt.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Es fiel als flockiger Niederschlag aus der warmen methanolischen Lösung aus. Aus Chloroform rote Nadeln vom Schmp. 324°.

16,1 mg Subst.: 1,74 ccm N (20°, 757 mm).
$C_{24}H_{16}O_5N_4$. Ber. N 12,73.
Gef. N 12,64.

3,4-Benzo-2-methoxy-fluorenonoxim.

0,4 g Methoxybenzofluorenon in 35 ccm Methanol wurden mit 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die Lösung wurde gelb. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das Oxim als gelber Niederschlag aus. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 195°. Ausbeute quantitativ.

20,75 mg Subst.: 1,00 ccm N (21°, 757 mm).
$C_{18}H_{13}O_2N$. Ber. N 5,09.
Gef. N 5,44.

Nitrierung des 3,4-Benzo-2-methoxy-9-oxo-fluorens.

0,2 g Methoxybenzofluorenon wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Wasser 4 ccm rauchende Salpetersäure zugegeben, wobei Stickoxyde entwichen. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Nitroverbindung mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkristallisiert.

Braune Nadeln vom Schmp. 296°—299°. Ausbeute 0,15 g.
16,1 mg Subst.: 0,65 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{18}H_{11}O_4N$. Ber. N 4,59.
Gef. N 4,69.
Berechnet auf die Mononitroverbindung.

Reduktionsversuche bei dem 3,4-Benzo-2-methoxy-9-oxo-fluoren.

(a) Reduktion nach Clemmensen.

0,5 g Methoxybenzofluorenon wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die Lösung wurde allmählich farblos und ein braunes Harz (0,4 g) schied sich aus. Es wurde mit Methanol extrahiert. Die methanolische Lösung lieferte beim Abkühlen orangefarbene Harztropfen. Sie gab mit Dinitrophenylhydrazin nur eine schwache Trübung.

(b) Mit Natrium und Alkohol.

0,65 g Methoxybenzofluorenon wurden in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung 3 g Natrium stückweise eingetragen.

Die rote Lösung wurde braunrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser eingegossen und das ausgeschiedene rote Oel in Aether aufgenommen. Beim langsamen Eindunsten schieden sich Kristalle aus.

Aus Aceton rote Nadeln vom Schmp. 152°. Mischschmelzpunkt mit dem Methoxybenzofluorenon zeigte keine Depression.

(c) Katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle bis zur Entfärbung.

3,4-Benzo-2-methoxy-9-oxy-fluoren (XXVIII).

0,65 g Methoxybenzofluorenon wurden in 35 ccm Aceton gelöst und in der Schüttelente mit Palladium-Tierkohle hydriert, bis die anfangs rote Lösung fast entfärbt war.

Wasserstoffaufnahme	86 ccm
Theoret. Aufnahme (1 Mol)	56 ccm

Die orangefarbene Lösung wurde abfiltriert und eingeengt. Rötliche Nadeln fielen aus. Aus Methanol wiederholt umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 179,5°. Ausbeute 0,6 g.

4,089 mg Subst.: 12,340 mg CO_2, 1,936 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_2$. Ber. C 82,44, H 5,34.

Gef. C 82,31, H 5,26.

3,4-Benzo-2-methoxy-9-acetoxy-fluoren.

0,1 g Methoxybenzofluorenol wurde mit 4 ccm Acetanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die farblose Lösung wurde rot. Das überschüssige Acetanhydrid wurde durch Erwärmen mit Wasser zersetzt. Ein rotes Oel blieb zurück. Wiederholt aus Methanol umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 122°. Ausbeute 0,1 g.

Benzoylierung des Methoxybenzofluorenols.

0,1 g Methoxybenzofluorenol wurden in 2 ccm Pyridin mit 0,1 g Benzoylchlorid über Nacht stehen gelassen. Die rote, trübe

Lösung wurde in 4 ccm 50%ige Essigsäure eingegossen. Das ausgeschiedene braune Oel wurde langsam fest.

Aus Aceton bräunliche Prismen vom Schmp. 176°.

4,172 mg Subst.: 15,060 mg CO_2, 1,832 mg H_2O.
$C_{25}H_{18}O_3$. Ber. C 81,97, H 4,92.
Gef. C 82,05, H 4,88.

(d) Vollständige katalytische Hydrierung.

3,4-Benzo-2-methoxy-fluoren (XXVII).

0,65 g Methoxybenzofluorenon wurden in 35 ccm Aceton gelöst und mit Palladium-Tierkohle hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde.

Wasserstoffaufnahme	130 ccm
Theoret. Aufnahme (2 Mol)	115 ccm

Beim Einengen fielen orange gefärbte Nadeln aus. Aus Methanol wiederholt umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 155,5°—156°. Ausbeute 0,55 g. Analysen siehe unter (e).

Aus der Mutterlauge wurden 0,05 g Methoxybenzofluorenol gewonnen.

(e) Durch Hydrazinhydrat im Bombenrohr.

3,4-Benzo-2-methoxy-fluoren (XXVII).

0,3 g Methoxybenzofluorenon wurden mit 0,3 g Hydrazinhydrat und 1 ccm Methanol zusammen 24 Stunden auf 200° im Bombenrohr erhitzt. Ein brauner, kristalliner Kuchen blieb zurück. Er wurde durch langes Kochen in Methanol gelöst. Beim Abkühlen fielen lange, braune Nadeln aus, die durch Kochen mit Tierkohle entfärbt wurden.

Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 155,5°—156°. Ausbeute 0,25 g. Mischschmelzpunkt mit dem durch katalytische Reduktion aus Methoxybenzofluorenon gewonnenen Körper zeigte keine Depression.

4,469 mg Subst.: 14,350 mg CO_2, 2,340 mg H_2O.
$C_{18}H_{14}O$. Ber. C 87,80, H 5,69.
Gef. C 87,57, H 5,82.

Entmethylierung des 3,4-Benzo-2-methoxy-fluorens.

3,4-Benzo-2-oxy-fluoren (XXIX).

0,65 g Methoxybenzofluoren wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und $1^1/_2$ Stunden mit 9 ccm Jodwasserstoffsäure auf dem Drahtnetz gekocht.

Beim Abkühlen fiele braune Nadeln vom Schmp. 203° aus.

Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und der braune, flockige Niederschlag aus Ligroin umkristallisiert.

Bräunliche Nadeln vom Schmp. 203°.

Beide Anteile wurden durch Kochen ihrer Lösungen mit Tierkohle entfärbt.

Aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 203°—204°. Ausbeute quantitativ.

5,497 mg Subst.: 17,645 mg CO_2, 5,530 mg H_2O.
$C_{17}H_{12}O$. Ber. C 87,93, H 5,17.
Gef. C 87,54, H 5,11.

Benzoylderivat.

0,2 g Oxybenzofluoren wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 0,1 g Benzoylchlorid über Nacht stehen gelassen. Die rötliche Lösung wurde dann in 6 ccm 50%iger Essigsäure eingegossen. Das entstandene braune Oel wurde langsam fest. Aus Aceton braune Nadeln.

Die Lösung wurde zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht.

Farblose Nadeln vom Schmp. 124°.

4,528 mg Subst.: 14,160 mg CO_2, 1,990 mg H_2O.
$C_{24}H_{16}O_2$. Ber. C 85,71, H 4,76.
Gef. C 85,30, H 4,88.

Kuppelung mit Diazobenzol.

0,2 g Oxybenzofluoren wurden in einer Lösung von 0,1 g Aetznatron in 15 ccm Wasser gelöst und unter 0° abgekühlt.

Eine Lösung von 0,1 g Natriumnitrit in 1,5 ccm Wasser wurde zu einer Lösung von 0,1 g Anilin in 0,3 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser gegeben.

Zu dieser Lösung wurde die Oxybenzofluorenlösung gegeben. Die Farbe schlug sofort nach purpur um. Nach längerem Stehen fiel ein Niederschlag aus.

Die Lösung wurde angesäuert, der entstandene purpurfarbene Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert.

Feine purpurne Nadeln vom Schmp. 199°. Ausbeute 0,25 g.
14,30 mg Subst.: 1,07 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{23}H_{16}ON_2$. Ber. N 8,33.
Gef. N 8,59.

3,4-Benzofluoren (XXIV)[8]).

0,5 g Oxybenzofluoren wurden mit 10 g Zinkstaub gemischt und in der üblichen Weise unter Durchleiten von Wasserstoff im Verbrennungsrohr destilliert.

Das braune Destillat erstarrte in der Vorlage zu einer festen Masse. Diese wurde mit Methanol herausgespült und 1 Stunde mit Methanol extrahiert.

Die gelbe Lösung zeigte eine schwach grüne Fluoreszenz. Sie wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingeengt.

Beim Abkühlen fiel das Benzofluoren in Form großer Blättchen aus.

Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 124°. Ausbeute 0,25 g (54% Th.).

3,907 mg Subst.: 13,522 mg CO_2, 1,920 mg H_2O.
$C_{17}H_{12}$. Ber. C 94,44, H 5,56.
Gef. C 94,39, H 5,46.

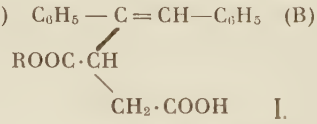
---

[8]) Cook, Jour. chem. Soc. London, 1935, I, 1323

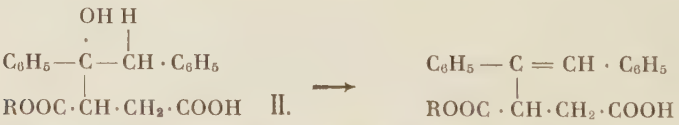
II. Cyclisierungsversuche mit γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure und γ-Phenyl-γ-benzylbrenzweinsäure.

Theoretischer Teil.

γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure ($C_{18}H_{16}O_4$) entsteht in Form ihres sauren Esters (I)



durch Kondensation von Bernsteinsäureester mit Desoxybenzoin durch Na-Aethylat[1]) statt der erwarteten Phenyl-benzylitaconsäure, indem das zunächst gebildete Aldol (II) nicht nach dem Bernsteinsäurerest, sondern nach dem Benzyl hin Wasser abspaltet:

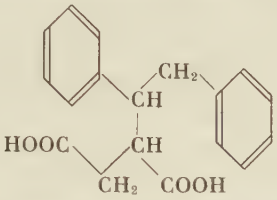


(Aus den durch Ausätherung des Kondensationsgemisches entfernten neutralen Bestandteilen konnte ich den Kohlenwasserstoff Stilben (Schmp. 124°) isolieren.)

Sie ist anders wie γ,γ-Diphenyl-itaconsäure bisher noch gar nicht auf ihre Befähigung zu intramolekularen Ringschlüssen untersucht. Ich habe deshalb meine Untersuchung auf sie und auf

[1]) Stobbe und Rußwurm, A 308, 156 (1899).

die γ-Phenyl-γ-benzylbrenzweinsäure $C_{18}H_{18}O_4$ (III) ausgedehnt,



III.

die aus Phenyl-benzylidenbrenzweinsäure durch Reduktion mit Na-Amalgam leicht zu gewinnen ist. Ehe ich die Ergebnisse besprechen kann, die ich dabei erhalten habe, muß ich kurz auf die Isomerieverhältnisse bei den Säuren (I) und (III) eingehen und auf die verschiedenen Möglichkeiten, die sich aus ihnen für den Verlauf der Cyclisierungsreaktionen ableiten lassen.

Phenyl-benzylidenbrenzweinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sie ist ferner ein Stilben, in dem ein Aethylen-Wasserstoff durch den Bernsteinsäurerest ersetzt ist, kann also im ganzen in 4 aktiven und 2 Racemformen auftreten. Da es sich im vorliegenden Fall um synthetisch dargestelltes Material handelt, ist nur mit den beiden Racemformen zu rechnen. Bekannt ist bisher nur eine von ihnen, die mit einem Mol Benzol kristallisiert und bei 110° schmilzt. Ob in ihr die cis-Form (beide Phenylreste auf der gleichen Seite!) oder die trans-Form vorliegt, war bisher noch nicht entschieden.

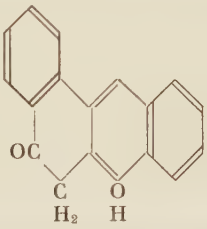
Bezeichnet man das Phenyl im Benzylidenrest mit B, das andere mit A, so sind für intramolekulare Ringschlüsse folgende Möglichkeiten vorhanden:

1.) Für die cis-Form: einfacher Fünfkohlenstoff- oder Sechskohlenstoff-Ringschluß nach A.

2.) Für die trans-Form: einfacher Fünfkohlenstoff- oder Sechskohlenstoff-Ringschluß nach A; einfacher Sechskohlenstoff- oder Siebenkohlenstoff-Ringschluß nach B; doppelter Ringschluß, entweder Sechskohlenstoff-Ring nach A und Sechskohlenstoff-Ring nach B oder Fünfkohlenstoff-Ring nach A und Siebenkohlenstoff-Ring nach B.

Bei meinen Versuchen habe ich sowohl aus dem Anhydrid der Säure wie aus ihrem Chlorid durch Aluminiumchlorid in Ni-

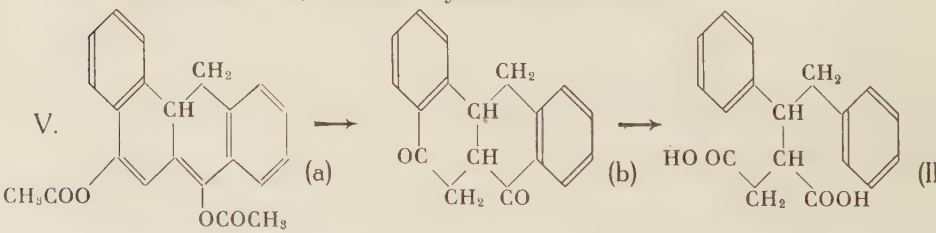
trobenzol ein öliges Reaktionsprodukt bekommen, daraus durch 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Mono-dinitrophenylhydrazon eines Stoffes $C_{18}H_{12}O_2$, der durch doppelten Ringschluß aus dem Ausgangsmaterial entstanden ist. Für diesen Fall halte ich die Bildung von zwei Kohlenstoffsechs-Ringen für wahrscheinlicher. Dann würde dem Keton, von dem sich obiges Dinitrophenylhydrazon ableitet, vermutlich die Konstitutionsformel (IV) zukommen



IV.

und der Phenyl-benzylidenbrenzweinsäure, aus der es entstanden ist, die trans-Form.

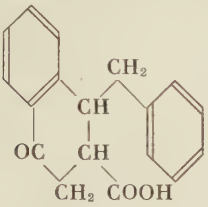
Phenyl-benzylbrenzweinsäure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Sie kann demnach ebenfalls in 4 aktiven Formen und 2 Racematen auftreten, von denen für die weiteren theoretischen Ueberlegungen wieder nur die beiden letzteren zu berücksichtigen sind. Darstellbar sind nach meinen Erfahrungen beide. Das eine Isomere kristallisiert aus, wenn man die ölige Rohsäure, die man bei der Reduktion der Phenylbenzylidenbrenzweinsäure erhält, mit Aether verdünnt. Es schmilzt bei 193°. Das andere bei 155° schmelzende habe ich durch Ringaufspaltung erhalten, als ich das Diacetylderivat des 1,2-Benzo-3,10-dioxy-dihydro-anthracens (V) (a), das aus der Säure vom Schmp. 193° beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht, zu entacetylieren versuchte.



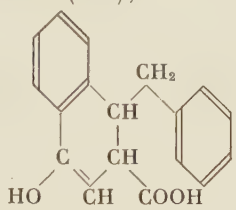
Ringschlußversuche mit der reinen Säure vom Schmp. 155° habe ich nicht mehr durchführen können.

Für Ringschlüsse kommen, wenn man zunächst nur mit der Bildung von Kohlenstoffsechsringen rechnet, theoretisch folgende Möglichkeiten in Frage:

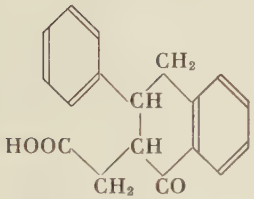
einfacher Ringschluß nach A: 2 Stereoisomere (cis- und trans-Form) der 4-Benzyl-tetral-1-on-3-carbonsäure (VI), bezw. deren Enol (VII),



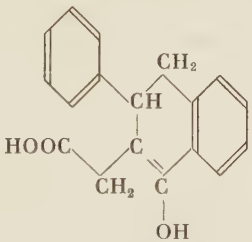
VI. ⟶



VII.



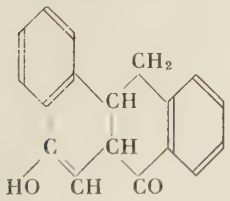
VIII. ⟶



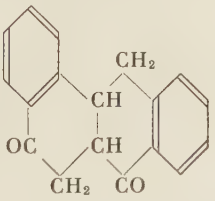
IX.

einfacher Ringschluß nach B: 2 Stereoisomere (cis- und trans-Form) der 3-Phenyl-tetral-1-on-2-essigsäure (VIII), daraus durch Enolisierung (IX).

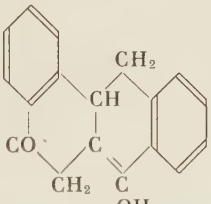
doppelter Ringschluß: 2 stereo-isomere 1, 2, 6, 7-Dibenzo-3,5-dioxo-hexaline (X).



XI. ⟵

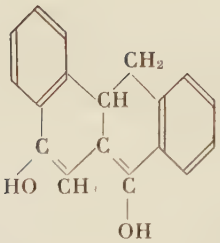


X. ⟶

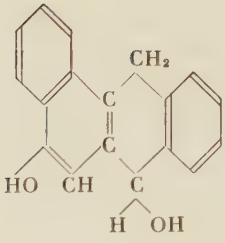


XII.

daraus durch einseitige (XI), (XII) oder zweiseitige Enolisierung (XIII) und (XIV).



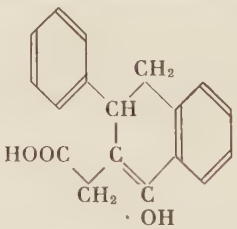
XIII.



XIV.

Nachgewiesen habe ich einen durch einfachen Ringschluß entstandenen Stoff $C_{18}H_{16}O_3$ vom Schmp. 176.5°. Ich habe ihn erhalten, als ich die Säure vom Schmp. 193° mit Thionylchlorid umsetzte und das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid reagieren ließ. Den gleichen Körper erhielt ich aus dem Anhydrid des nicht kristallisierten Anteils der Rohsäure (erhalten durch Vakuumdestillation der letzteren) durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol. Seiner Zusammensetzung nach könnte der Körper eines der vier Tetralone (VI) oder (VIII) sein. Da ich aus ihm bisher weder ein Dinitrophenylhydrazon noch ein Oxim gewinnen konnte, ist er vielleicht nur als Enolform beständig.

Wenn man annimmt, daß der ölige Anteil der Phenylbenzylbrenzweinsäure hauptsächlich aus der zweiten Form (Schmp. 155°) besteht, (s. Schwefelsäure-cyclisierung (2)), so ergibt sich, daß durch Enolisierung die 3-Phenyl-3,4-dihydro-1-oxy-naphthalin-2-essigsäure (IX) gebildet worden ist, weil diese die einzige Verbindung ist, die durch einen einfachen Ringschluß aus beiden isomeren Säuren entstehen kann.



IX.

Durch Kochen dieses Produktes mit Acetanhydrid und Na-acetat wurde eine Substanz $C_{22}H_{18}O_4$ erhalten (Schmp. 179° bis

181°), die die Diacetylverbindung eines der Isomeren (XIII) oder (XIV) (die andere Form, Schmp. 134°) ist.

Weiter habe ich fünf durch zweifachen Ringschluß entstandene Stoffe $C_{18}H_{14}O_2$ erhalten.

1.) Ein Stoff vom Schmp. 211°—212° (Mono-dinitrophenylhydrazon und Monoxim vom Schmp. 273° bezw. 235°—237°), aus der Säure vom Schmp. 193° durch konzentrierte Schwefelsäure als einziges Produkt; aus dem Anhydrid dieser Säure durch Aluminiumchlorid als Nebenprodukt; aus dem öligen Anteil der Rohsäure durch Schwefelsäure als Nebenprodukt.

2.) Ein Stoff vom Schmp. 142,5° (Mono-dinitrophenylhydrazon Schmp. 238°—239°) aus dem öligen Anteil der Rohsäure durch Schwefelsäure als Hauptprodukt[2]).

3.) Ein Stoff, den ich bisher nur als Bis-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 254° in der Hand gehabt habe, aus dem Anhydrid der Säure vom Schmp. 193° durch Aluminiumchlorid in Nitrobenzol.

4.) Ein Stoff, der nur in Gestalt seines bei 134° schmelzenden Diacetylderivates beständig zu sein scheint, aus der Säure vom Schmp. 193° durch Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat.

5.) Ein Stoff, der in Gestalt seines bei 179°—181° schmelzenden Diacetylderivats durch Kochen des Monocyclisierungsprodukts (IX) mit Acetanhydrid und Na-acetat erhalten wurde.

In den Stoffen 1.) und 2.) könnten die beiden Strukturisomeren (XI) und (XII) oder die beiden stereo-isomeren Formen von (XI) vorliegen. Das Bis-dinitrophenylhydrazon von 3.) muß sich von einem der beiden Stereo-isomeren (X) ableiten, die bei 134° bezw. 179°—181° schmelzenden Diacetylverbindungen $C_{22}H_{18}O_4$ von (XIII) bezw. (XIV). Die geringe Beständigkeit der Diacetylverbindung vom Schmp. 134°, die bereits beim Versuch, die Acetylreste hydrolytisch abzuspalten, Ringsprengung erleidet, ist sehr auffällig und muß noch weiter untersucht werden. Sie wäre in Vergleich zu setzen mit der hydrolytischen Aufspaltung des 3-Methoxy-1,2-benz-anthranols, das Fieser und Dietz[3]) auch nur als Acetylverbindung fassen konnten.

[2]) Daraus ergibt sich, daß die ölige Phenylbenzylbrenzweinsäure hauptsächlich aus der zweiten Form (Schmp. 155°) besteht.

[3]) Am. 1929 (5). 3141.

A. Ringschlüsse bei der γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure (I)[1].

Experimenteller Teil.

γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure (I).

Das als Ausgangsmaterial dienende Desoxybenzoin wurde aus Phenylacetylchlorid[2]) durch Kondensation mit Benzol durch Aluminiumchlorid dargestellt[3]). Das Desoxybenzoin wurde nach der Vorschrift von Stobbe mit Bernsteinsäureester kondensiert, nur die Aufarbeitung und Reinigung waren verschieden.

Reinigung der γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure.

Der bei der Kondensation erhaltene Kristallkuchen (Gemisch der Na-Salze) wurde in Wasser gelöst und die Lösung mehrmals mit Aether ausgezogen, um die neutralen Bestandteile zu entfernen. Aus der ätherischen Lösung konnte ich den Kohlenwasserstoff Stilben Schmp. 124° isolieren, der durch Reduktion des Desoxybenzoins durch Natriumäthylat und nachfolgende Wasserabspaltung entstanden war.

Beim Ansäuern der wässerigen alkalischen Lösung fiel ein braunes Oel aus, das in Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde es durch 3stündiges Kochen mit überschüssiger Natronlauge zur Dicarbonsäure verseift. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, das braune Oel in Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Das beim Abdampfen des Aethers zurückgebliebene braune Oel wurde nicht fest.

Veresterung.

19 g Phenylbenzylidenbrenzweinsäure wurden mit 55 ccm einer schwefelsauren Methanollösung (10%) 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die Esterlösung wurde in viel Wasser eingegossen, das ausgeschiedene braune Oel in Aether auf-

---

[1]) Stobbe und Rußwurm, A. 308, 156
[2]) Roell, Di.. Frankfurt a. M., 1936
[3]) Graebe, B. 12, 1086

genommen und dreimal mit Sodalösung ausgeschüttelt, um unveränderte Säure zu entfernen (2 g Säure). Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedampft. Der dunkelbraune Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Ein aromatisch riechender Vorlauf (3,5 g) destillierte bei 15 mm zwischen 80°—220° über. Die Hauptmenge (15 g) destillierte bei 220—235° als gelbes, zähflüssiges Oel über.

Verseifung des Esters.

13 g Ester wurden in 100 ccm Methanol gelöst mit 200 ccm 5%iger Kalilauge 3 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und das gelbe Oel in Aether aufgenommen. Um die Säure von dem Ester zu trennen, wurde die ätherische Lösung solange mit Sodalösung ausgezogen, bis diese ganz farblos erschien.

Die sämtlichen Auszüge wurden vereinigt, angesäuert und das gelbe Oel in Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedampft.

Der Rückstand erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu einer öldurchtränkten Kristallmasse. Aus Benzol weiße Nadeln vom Schmp. der reinen Substanz (110°). (Mit 1 Mol Kristallbenzol.)

Reinigung durch Destillation im Hochvakuum.

Die Säure destillierte im Hochvakuum ohne sichtbare Zersetzung über Kp $_{1\ mm}$ 240°—242°. Das gelbe, ölige Destillat erstarrte beim Abkühlen zu einem Harz. Aus Benzol farblose Kriställchen vom Schmp. 110°. Mischschmelzpunkt mit der durch Veresterung gereinigten Säure zeigte keine Depression.

Ringschlußversuche bei der γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure.

(a) Durch Acetanhydrid und Natriumacetat.

3 g ($^1/_{100}$ Mol) Phenylbenzylidenbrenzweinsäure wurden mit 5 ccm Acetanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 6 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich allmählich braungelb. Das restliche Acetanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt.

Das zurückbleibende braune Oel wurde beim Abkühlen als Harz fest. Es gelang mir nicht, es umzukristallisieren.

Auch nach der Verseifung mit Natronlauge konnte ich nichts Kristallines bekommen.

(b) Durch das Anhydrid mit Aluminiumchlorid (IV).

5 g ölige Phenylbenzylidenbrenzweinsäure wurden mit 5 g Acetylchlorid geschüttelt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung ging die Säure in Lösung. Die entstandene Essigsäure wurde im Vakuum abdestilliert und das gelbe Oel in 20 ccm Nitrobenzol gelöst.

Unter Schütteln wurden 2 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in der Kälte portionsweise eingetragen. Die Lösung färbte sich dunkelbraun.

Sie wurde dann 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60° gehalten, auf Eis gegossen und mit Salzsäure versetzt. Das Nitrobenzol wurde durch Wasserdampf entfernt. Das zurückbleibende braune Oel wurde nicht fest und konnte auch nicht umkristallisiert werden.

Es wurde mit Diazomethan methyliert und im Vakuum destilliert. Ein gelbes Oel ging über; es gelang nicht, es zur Kristallisation zu bringen.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Beide Substanzen vor und nach der Methylierung lieferten dieselben Dinitrophenylhydrazone.

Purpurne Nadeln aus Chloroform vom Schmp. 229°.

17,6 mg Subst.: 2,01 ccm N (19°, 746 mm).

4,916 mg Subst.: 11,785 mg CO_2, 2,186 mg H_2O.

$C_{24}H_{16}O_5N_4$. Ber. C 65,46, H 3,64, N 12,80.
Gef. C 65,39, H 3,48, N 12,89.

Berechnet auf ein Monodinitrophenylhydrazon mit zwei Ringschlüssen.

(c) Durch das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid (IV).

3 g Phenylbenzylidenbrenzweinsäure wurden mit 5 ccm Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die anfangs stürmisch verlaufende Chlorwasserstoffentwicklung kam bald zum Stillstand. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Das braune Oel wurde in 20 ccm Nitrobenzol gelöst, 4 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in der Kälte unter Ausschluß von Feuchtigkeit portionsweise eingetragen und die Mischung 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60° gehalten.

Das Gemisch wurde mit Eis und Salzsäure versetzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, das braune Harz in Aether aufgenommen, getrocknet und der Aether abdestilliert. Das Oel wurde nicht fest.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Es fiel als ein flockiger, roter Niederschlag aus der methanolischen Lösung aus.

Aus Chloroform purpurne Nadeln vom Schmp. 228°—229°.

Mischschmelzpunkt mit dem Dinitrophenylhydrazon des Anhydrid-Cyclisierungsproduktes zeigte keine Depression.

Also verläuft die Cyclisierung des Phenylbenzylidenbrenzweinsäureanhydrids und -säurechlorids in der gleichen Weise.

B. Cyclisierungsversuche mit der γ-Phenyl-γ-benzylbrenzweinsäure (III).

Katalytische Hydrierung des γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäureesters.

3,3 g Phenylbenzylidenbrenzweinsäuredimethylester wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit Palladium-Tierkohle bei gewöhnlicher Temperatur in der Ente mit Wasserstoff geschüttelt.

Es wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Auch mit Aceton als Lösungsmittel fand keine Hydrierung statt.

Reduktion der γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure mit Natriumamalgam.

4,5 g Phenylbenzylidenbrenzweinsäure wurden in einem Ueberschuß von 2n-Natronlauge gelöst und unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbad 75 g 4%iges Natriumamalgam im Laufe eines Tages eingetragen.

Die fast farblose Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert und angesäuert. Dabei fiel ein gelbliches Oel aus. Es wurde in Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedampft. Das zurückbleibende gelbe Oel wurde mit Aether übergossen, wobei es teilweise kristallin erstarrte.

Die Kristalle wurden aus Aether umkristallisiert.

Farblose Prismen vom Schmp. 193°. Ausbeute an Kristallen 1,8 g (40%), an öliger Säure 2,5 g.

4,987 mg Subst.: 13,200 mg CO_2, 2,710 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72,48, H 6,04.

Gef. C 72,19, H 6,04.

Cyclisierung der festen γ-Phenyl-γ-benzylbrenzweinsäure (vom Schmp. 193°).

1) Durch Acetanhydrid und Natriumacetat. Diacetylderivat von (XIII) oder (XIV).

1,3 g Phenylbenzylbrenzweinsäure wurden mit 5 ccm Acetanhydrid und 0,5 g Natriumacetat 3 Stunden auf dem Drahtnetz mit Steigrohr gekocht. Die Lösung wurde allmählich rot. Die Essigsäure wurde im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit Wasser erwärmt. Ein rotes Oel blieb ungelöst. Es wurde in Methylenchlorid aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Beim Zusatz von Aether setzte Kristallisation ein. Das den Kristallen anhaftende Oel wurde mit Aether aufgenommen und die Kristalle aus Aether umkristallisiert.

Farblose Prismen vom Schmp. 134°. Ausbeute 0,5 g.

4,615 mg Subst.: 12,880 mg CO_2, 2,410 mg H_2O.

$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76,30, H 5,24.

Gef. C 76,12, H 5,82.

Verseifung des Produkts.

(a) Mit Alkali.

0,2 g der Acetylverbindung wurden mit dem $2^1/_2$fachen der berechneten Menge 10%iger Natronlauge $^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz gekocht. Beim Ansäuern fiel ein farbloses Oel aus. Aus Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 155°.

Aus Benzol farblose Nadeln, die bei 96° unter Schäumen 1 Mol Kristallbenzol abgaben. Beim weiteren Erhitzen wurde die Substanz wieder fest, um schließlich bei 152° zu schmelzen.

Bestimmung des Kristallbenzols.

Die Kristalle wurden in der Wasserpistole bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

24,7 mg Subst. verloren 5,3 mg Benzol.

Ber. auf $C_{18}H_{18}O_4+C_6H_6$ 20,74% Benzol.
Gef. 21,46%

4,683 mg Subst.: 12,450 mg CO_2, 2,580 mg H_2O.
$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72,48, H 6,04.
Gef. C 72,50, H 6,12.

(b) Mit Säure (Dimethylester).

0,3 g Diacetylverbindung wurden mit 10 ccm Methanol und 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad gekocht.

Beim Einengen fiel etwas Oel aus, beim Verdünnen mit Wasser wurde alles als gelbliches Oel ausgefällt. Es wurde in Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und eingeengt. Beim langsamen Verdunsten fielen schöne farblose Blättchen aus.

Aus Aether farblose Blättchen vom Schmp. 115,5°.

5,132 mg Subst.: 13,880 mg CO_2, 3,160 mg H_2O.
$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73,61, H 6,75.
Gef. C 73,76, H 6,84.

Berechnet auf den Phenylbenzylbrenzweinsäuredimethylester.

2) Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Säureanhydrid.

3 g Phenylbenzylbrenzweinsäure wurden mit 25 ccm Acetylchlorid übergossen und unter Ausschluß von Feuchtigkeit geschüttelt. Die Säure ging in der Kälte langsam in Lösung. Beim Abdampfen der Essigsäure blieb ein farbloses Oel zurück. Aus Ligroinlösung farblose Nadelbüschel vom Schmp. 102°—103°.

2,5 g Anhydrid wurden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst, unter Ausschluß von Feuchtigkeit in der Kälte 4 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen und schließlich 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60° gehalten. Die braune Flüssigkeit wurde mit Eis und Salzsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt. Das zurückbleibende braune Oel wurde in Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers schieden sich aus dem öligen Rückstand wenige Kristalle vom Schmp. 208° aus, welche mit dem durch Cyclisierung mit Schwefelsäure erhaltenen Produkt identisch waren. Die Hauptmenge blieb als Oel zurück.

Anhydrid.

4,887 mg Subst.: 13,795 mg CO_2, 2,550 mg H_2O.
$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77,14, H 5,73.
Gef. C 77,10, H 5,80.

Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des öligen Anteiles.

Das anfangs halbfest ausgeschiedene Dinitrophenylhydrazon wurde aus Chloroform und Methanol umkristallisiert.

Schmp. 254°.

14,0 mg Subst.: 2,2 ccm N (19°, 739 mm).
$C_{30}H_{22}O_8N_8$. Ber. N 18,01.
Gef. N 18,30.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid.

3-Phenyl-1-oxy-3,4-dihydro-naphthalin-2-essigsäure (IX).

2 g Phenylbenzylbrenzweinsäure wurden mit 10 ccm Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die Säure löste sich langsam auf. Nach dem Abdampfen des Thionylchlorids blieb ein gelbes Oel zurück. Es wurde in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und 4 g feingepulvertes Aluminiumchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit in der Kälte eingetragen. Die Lösung wurde dunkelbraun. Schließlich wurde noch 6 Stunden auf dem Wasserbad auf 60° gehalten. Das Nitrobenzol wurde nach dem Versetzen mit Eis und Salzsäure durch Wasserdampf entfernt. Ein braunes Oel blieb zurück.

Es wurde in Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und die ätherische Lösung eingeengt, wobei braune Kristallaggregate ausfielen. Wiederholt aus Aceton umkristallisiert.

Bläuliche Kristallklumpen vom Schmp. 176,5°. Ausbeute 1,5 g.

4,650 mg Subst.: 13,09 mg CO_2, 2,420 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77,14, H 5,73.

Gef. C 76,78, H 5,78.

Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig in Alkali. Versuche, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon und Oxim darzustellen, verliefen negativ.

Es gelang mir ebenfalls nicht, die Substanz mit Diazobenzol zu kuppeln.

4) Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf die Phenyl-dihydro-naphthol-essigsäure.

Diacetylderivat von (XIII) oder (XIV).

0,3 g Substanz wurden mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 15 ccm Acetanhydrid 3 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Die anfangs farblose Lösung wurde erst violett, dann rotbraun.

Das restliche Acetanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser erwärmt.

Das zurückbleibende rote Oel ließ sich aus Aceton umkristallisieren. Braune Nädelchen vom Schmp. 179°—181°. Ausbeute 0,2 g.

4,672 mg Subst.: 13,050 mg CO_2, 2,280 mg H_2O.
$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76,30, H 5,24.
Gef. C 76,18, H 5,42.

Berechnet auf die Diacetylverbindung des Dioxybenzanthracenderivats.

5) Durch konzentrierte Schwefelsäure (XI) oder (XII).

0,5 g Phenylbenzylbrenzweinsäure wurden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung gelöst und die schwach gelb gefärbte Lösung 15 Stunden stehen gelassen.

Sie wurde auf Eis gegossen und der flockige, weiße Niederschlag abfiltriert.

Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 211°—212° (unter Rotfärbung). Ausbeute 0,35 g.

4,565 mg Subst.: 13,475 mg CO_2, 2,250 mg H_2O.
$C_{18}H_{14}O_2$. Ber. C 82,44, H 5,34.
Gef. C 82,12, H 5,48.

Beim Kochen mit Alkalilauge löste sich etwas davon und gab eine purpurgefärbte Lösung. Beim Stehen fiel ein purpurner Niederschlag aus.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Aus Chloroform rote Prismen vom Schmp. 273° (unter Zersetzung).

6,10 mg Subst.: 0,64 ccm N (19°, 746 mm).
$C_{24}H_{18}O_5N_4$. Ber. N 12,73.
Gef. N 12,88.

Oxim.

0,2 g Substanz wurden mit 20 ccm Methanol, 0,30 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Natriumacetat 3 Stunden gekocht.

Die Lösung wurde rot und schied Kristalle aus. Aus Methanol wiederholt umkristallisiert.

Blaßviolette Nadeln vom Schmp. 235°—237°. Ausbeute quantitativ.

17,1 mg Subst.: 0,76 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$. Ber. N 5,05.
Gef. N 5,10.

Die Substanz kuppelte mit Diazobenzol zu einem roten Farbstoff, der nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Nach 3stündigem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat wurde die Substanz unverändert zurückgewonnen.

Cyclisierung der öligen γ-Phenyl-γ-benzylbrenzweinsäure (vom Schmp. 155°).

1) Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Anhydrid (IX).

Durch Vakuumdestillation der Säure ging das Anhydrid als gelbes Oel über. Kp $_{15\ mm}$ 260°—265°.

5 g Anhydrid wurden in 30 ccm Nitrobenzol gelöst und 5 g Aluminiumchlorid in der Kälte eingetragen. Die braune Lösung wurde dann 4 Stunden auf 60° gehalten und mit Eis und Salzsäure versetzt. Das Nitrobenzol wurde mit Wasserdampf entfernt. Das zurückbleibende dickflüssige, braune Oel wurde in Aether aufgenommen, getrocknet und vom braunen Schlamm abfiltriert. Beim Abdampfen des Aethers und Abkühlen fielen gelbliche Kristalle aus.

Aus Aceton farblose Aggregate vom Schmp. 175°. Ausbeute 2 g.

Die erhaltene Substanz ist mit dem Produkt identisch, welches ich durch Cyclisierung des Säurechlorids der festen Phenylbenzylbrenzweinsäure (Schmp. 193°) mit Aluminiumchlorid erhalten hatte.

4,811 mg Subst.: 13,685 mg CO_2, 2,320 mg H_2O.
$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77,14, H 5,73.
Gef. C 77,58, H 5,36.

2) Durch konzentrierte Schwefelsäure (XI) oder (XII).

10 g der braunen, öligen Phenylbenzylbrenzweinsäure wurden unter Eiskühlung in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach 15stündigem Stehen wurde die tiefbraune Lösung auf Eis gegossen und die bräunliche, klebrige Masse in Aether aufgenommen, wobei eine schwach gelb gefärbte Lösung erhalten wurde.

2 g blieben als braunes Oel ungelöst.

Beim Einengen der ätherischen Lösung fielen gelbliche Kristalle aus. Aus Methanol umkristallisiert.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 210°. Ausbeute 0,8 g.

Das Produkt war mit der aus der festen Säure (Schmp. 193°) durch Cyclisierung mit Schwefelsäure erhaltenen Substanz identisch.

Weiteres Einengen gab ein gelbes Oel. Beim Verdünnen mit Methanol setzte Kristallisation ein.

Aus Methanol farblose Platten vom Schmp. 142,5°. Ausbeute an Kristallen 2,1 g, an öligem Rest 4 g.

4,666 mg Subst.: 14,080 mg CO_2, 2,180 mg H_2O.
$C_{18}H_{14}O_2$. Ber. C 82,44, H 5,34.
Gef. C 82,32, H 5,19.

Die Substanz ist etwas alkalilöslich und gibt eine purpurrote Lösung.

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Aus Chloroform rote Prismen vom Schmp. 238°—239°.

17,00 mg Subst.: 1,9750 ccm N (19°, 746 mm).
$C_{24}H_{18}O_5N_4$. Ber. N 12,73.
Gef. N 12,91.

Berechnet auf das Monodinitrophenylhydrazon mit zwei Ringschlüssen.

Lebenslauf.

Am 8. Aug. 1914 wurde ich, Edward Bowes Knott, in Stockport (Cheshire in England) als Sohn des Fabrikanten Albert Knott geboren. Von 1919 bis 1923 besuchte ich die St. Saviours Elementary School, Great Moor, Stockport. Von 1923 bis 1926 die Abbey Road Elementary School, Warley Woods, Birmingham. 1926 kam ich in die County High School Langley, Worcestershire, wo ich 1930 die Matriculation bestand. 1932 bestand ich das Higher School Certificate in Chemie, Physik, Mathematik, Deutsch und Englisch. Von 1932 bis 1935 studierte ich an der Birmingham University Chemie als Hauptfach und Mathematik und Physik als Nebenfächer. Im Sommer 1934 bestand ich das Ordinary Bachelor of Science mit Auszeichnung in Chemie und ein Jahr später das Honours Bachelor of Science in Chemie. 1935 kam ich als Austauschstudent an die Universität Frankfurt am Main, wo ich meine Dissertation ausgearbeitet habe.

Sie wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Borsche im Organisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt am Main in der Zeit vom November 1935 bis April 1937 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Borsche, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für seine wertvollen Anregungen und die wissenschaftliche Förderung, die er mir bei der Ausführung meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Dankbar bin ich Herrn Dr. H. Kühn u. Herrn Dr. F. Siner für die freundliche Uebernahme der Korrekturen bei der schriftlichen Formulierung meiner Arbeit.

Mein Dank gebührt ferner der Alexander von Humboldt-Stiftung, Berlin, dem Anglo-German Academic Board und dem Lord Kitchener National Memorial Found, die mir ihre freundliche Unterstützung und weitgehende Förderung während meiner Studienzeit in Deutschland und England in jeder Richtung angedeihen ließen.